

**NONAQUEOUS SYSTEM SECONDARY BATTERY**

Publication number: JP2000251933

Publication date: 2000-09-14

Inventor: AKAGI RYUICHI; SUZUKI ATSUSHI

Applicant: KAO CORP

Classification:

- International: H01M4/38; H01M4/02; H01M10/40; H01M4/38;  
H01M4/02; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40;  
H01M4/02; H01M4/38

- European:

Application number: JP19990050644 19990226

Priority number(s): JP19990050644 19990226

Report a data error here

Abstract of JP2000251933

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance cycle characteristics by suppressing the content of hydrogen fluoride in a nonaqueous system electrolyte to a specified value or less in the case where the nonaqueous system electrolyte contains a fluorine- containing lithium salt as an electrolyte.

**SOLUTION:** In the nonaqueous system secondary battery, an electrolyte solution prepared by dissolving an electrolyte of a fluoride containing lithium salt in a nonaqueous system solvent so as to become a specified concentration is used, and the content of hydrogen fluoride in the electrolyte is suppressed to 250 &mu; g/g or less, preferably 150 &mu; g/g or less. As the fluorine-containing lithium salt, lithium hexafluorophosphate is preferably used for stability in overdischarging and environmental conservation, and as the nonaqueous system solvent, use of a mixed solvent of ethylene carbonate of cyclic carbonate and dimethyl carbonate of chain carbonate is preferable. To suppress the content of hydrogen fluoride in the electrolyte, the mixing amount of hydrogen fluoride as impurities in the fluorine-containing lithium salt is reduced, and at the same time, the moisture content in the solvent is also reduced.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-251933

(P2000-251933A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/38		4/38	Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-50644

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 赤木 隆一

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社  
社研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素を活物質に用いる負極を備えた非水系二次電池においては、充放電の繰り返しの伴い放電可能容量が低下する問題、即ちサイクル特性が十分でない問題があった。

【解決手段】 ケイ素を活物質とする負極と、非水系電解液を備えた非水系二次電池において、非水系電解液が含フッ素リチウム塩を電解質として含む場合に、非水系電解液中のフッ化水素量を250 $\mu$ g/g以下とすることにより、二次電池のサイクル特性を改善できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素を活物質とする負極と、非水系電解液を備えた非水系二次電池であって、非水系電解液が含フッ素リチウム塩を含み、非水系電解液中のフッ化水素量が $250\mu\text{g/g}$ 以下である非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素を活物質とする負極を備えた非水系二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】携帯型電子機器の小型軽量化に伴い、よりエネルギー密度の高い二次電池が要望されている。非水系二次電池、中でもリチウム二次電池はかかる要望に応えるものとして期待されるが、従来用いられている黒鉛等の炭素材料系の負極活物質によっては要望されるエネルギー密度の達成が困難であった。そこで炭素材料に代えて、ケイ素を負極活物質に用いることが検討されている。

【0003】例えば、特開平7-29602号公報には、ケイ素をリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いることが開示されている。また、W098/24135号には、ケイ素またはその化合物を、有機材料または炭素材料の存在下で非酸化性雰囲気において焼成し、得られたケイ素/炭素複合体を負極として用いることが開示されている。かかる負極は、初期の充放電において、従来の黒鉛等の炭素系材料を用いた負極の2倍以上のエネルギー密度を示すことが確認されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来のケイ素を活物質に用いる負極を備えた非水系二次電池においては、充放電の繰返しに伴い放電可能容量が低下する問題、即ちサイクル特性が十分でない問題があった。

【0005】ケイ素を活物質に用いた負極において、負極の充放電はケイ素中へのリチウムイオンの吸蔵・放出により行われる。かかる負極における放電可能容量の低下の原因には、電子導電性低下による分極増大、リチウムイオンの吸蔵・放出以外の副反応による充電電流消費など種々のものがある。

【0006】そこで本発明は、サイクル特性の良好な二次電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】ケイ素を活物質とする負極と、非水系電解液を備えた非水系二次電池において、非水系電解液が含フッ素リチウム塩を電解質として含む場合に、非水系電解液中のフッ化水素量を $250\mu\text{g/g}$ 以下とすることにより、二次電池のサイクル特性を改善できることを見出した。

【0008】電解質に含フッ素リチウム塩を用いた場合、含フッ素リチウム塩の製造時に不純物としてフッ化

水素が残留しており、さらに電解液中に不可避免的に混入する水分と含フッ化リチウム塩が反応してフッ化水素が生じる。かかるフッ化水素は、電池の放電可能容量を低下させる。

【0009】したがって、電解液中のフッ化水素濃度を一定の値以下に抑制することにより、電池のサイクル特性を改善することができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の非水系二次電池における負極は、ケイ素を負極活物質材料とするものであり、ケイ素単体を用いても良いし、焼成によりケイ素に変化し得るケイ素化合物を用いて焼成しても良い。焼成によりケイ素に変化し得るケイ素化合物には、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコーン樹脂、有機ケイ素化合物等がある。尚、好ましいのはケイ素単体での使用である。

【0011】かかる負極活物質は、例えば、炭素質導電剤及び結着剤と共に電極形状に成型し、非酸化性雰囲気において焼成して負極としても良い。

【0012】炭素質導電剤には、黒鉛、コークス、ピッチ炭化物等の炭素材料、又はナフタレン、アセナフチレン等の縮合系多環炭化水素化合物等の炭化する有機材料を使用することができる。また、結着剤には、焼成後に電気化学的に安定な樹脂であれば使用可能であり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン等の熱可塑性樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が使用できる。

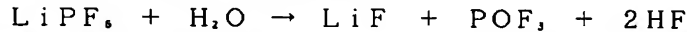
【0013】電極形状に成型するには、例えば、負極活物質を炭素質導電剤及び結着剤と共にn-メチル-2-ピロリドン等の溶媒に分散してスラリー化し、これを集電体となる金属シートまたは焼成により消失する高分子シートに塗布し、溶媒揮発させる。次に、電極形状に成型後、非酸化性雰囲気において焼成することにより、炭素質導電剤及び結着剤が炭化すると共に負極活物質と焼結し、負極が得られる。尚、非酸化性雰囲気とは、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等である。

【0014】本発明の非水系二次電池には、含フッ素リチウム塩から成る電解質を非水系溶媒に適当な濃度で溶解させた電解液を用いる。含フッ素リチウム塩とは、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等である。中でも、過放電時の安定性、環境保全の観点から、六フッ化リン酸リチウムの使用が好ましい。

【0015】非水系溶媒には、一般的に非水系二次電池に使用される極性溶媒であればいずれも使用可能であり、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が使用できる。また、これらを2種以上混合して用いても良い。中でも、環状カーボネートであるエチレンカーボネ

ートと、鎖状カーボネートであるジメチルカーボネートの混合溶媒が好ましい。

【0016】かかる非水系電解液には、少量のフッ化水素が不可避的に含まれる。フッ化水素は、電解質である含フッ素リチウム塩の製造時に不純物として残留してお\*



【0017】フッ化水素は、電池の放電可能容量を低下させる。そこで、本発明は電解液中に含まれるフッ化水素の量を $500\mu\text{g/g}$ 以下、好ましくは $250\mu\text{g/g}$ 以下、さらに好ましくは $150\mu\text{g/g}$ 以下に抑制することにより、サイクル特性の良好な非水系二次電池を得ることができる。

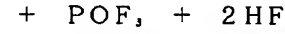
【0018】電解液中のフッ化水素量を抑制するには、含フッ素リチウム塩中の不純物としてのフッ化水素の混入量を減少すると同時に、溶媒中の水分量を減少させれば良い。尚、溶媒中の水分は、リチウム金属を負極活物質に用いる場合と異なり、負極活物質であるケイ素自身と反応するものではない。したがって、溶媒中の水分量は、電解液中のフッ化水素の濃度が必要範囲に収まるように抑制すれば足りる。

【0019】本発明のリチウム二次電池に用いる正極には、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及びMgをドーブした $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 等のリチウム遷移金属酸化物を用いることが好ましい。

【0020】

【実施例】（負極の製造）負極活物質としての純度99.9%、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のケイ素粉末（高純度化学（株））80重量部と、炭素質導電剤としてのグラファイト/ピッチ混合物（グラファイト90重量部とピッチ10重量部の混合物、商品名グラフィトン、大阪化成（株））20重量部とをスパテルにより混合し、窒素雰囲気下 $1100^\circ\text{C}$ 3時間焼成した後、振動ミルを用いて5分間粉碎して、原料粉末を得た。原料粉末30重量部に、ポリフッ化ビニリデン（商品名KF-1100、呉羽化学（株））のn-メチル-2-ピロリドン溶液 ※

※り、さらに、含フッ素リチウム塩が溶媒中に含まれる水分と反応することによっても生成する。例えば、含フッ素リチウム塩である六フッ化リン酸リチウムは、水分と反応して次式によりフッ化水素を生成する。



※（10重量%）70重量部を加え、振動ミルにより10分間混合してスラリー状とした。アプリータ（ギャップ $500\mu\text{m}$ ）を用いてこのスラリーを銅箔（厚さ $30\mu\text{m}$ ）に塗布し、 $80^\circ\text{C}$ 30分間乾燥後、直径 $20\text{mm}$ の円形に裁断し、平板プレス機により $1.5 \times 10^5\text{Pa}$ の圧力をかけて圧着し、塗膜を得た。塗膜を窒素雰囲気下 $750^\circ\text{C}$ 3時間焼成し、負極を得た。

【0021】（電解液の調製）エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等体積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを $1\text{mol/L}$ 溶解させ、電解液中のフッ化水素濃度が1000、750、500、250、100、30及び $3\mu\text{g/g}$ の7種類の電解液を調製した。

【0022】（正極の製造） $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{CoCO}_3$ をモル比 $\text{Li}/\text{Co}=1/1$ で秤量し、イソビルアルコールを用いてボールミルで湿式混合した後、イソプロピルアルコールを蒸発させ、 $800^\circ\text{C}$ 1時間仮焼成を行った。仮焼成した粉末を振動ミルにて再粉碎した後、成型型に入れ、 $1.3 \times 10^5\text{Pa}$ の圧力により直径 $20\text{mm}$ 、厚さ $0.5\text{mm}$ のベレットに成型した。得られたベレットを $800^\circ\text{C}$ 10時間焼成して正極を得た。

【0023】（コイン型電池の作製）得られた負極、7種類の電解液及び正極を用いてコイン型電池を作製した。セパレーターとして $25\mu\text{m}$ 厚の多孔性ポリエチレンフィルム（旭化成（株））を用いた。

【0024】（コイン型電池の評価）得られたコイン型電池について、定電流一定電圧充放電試験を行い、表1の結果を得た。

【0025】表1

フッ化水素濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	1000	750	500	250	100	30	3
初回放電容量 (mAh)	20	22	23	24	25	25	25
50回目放電容量 (mAh)	10	12	18	21	23	23	24
放電容量比 (50回目/初回)	50%	55%	78%	88%	92%	92%	96%

【0026】

【発明の効果】本発明は、ケイ素を活物質とする負極と、非水系電解液を備えた非水系二次電池であって、非水系電解液が含フッ素リチウム塩を電解質として含む場

合に、非水系電解液中のフッ化水素量を $250\mu\text{g/g}$ 以下とすることにより、良好なサイクル特性の非水系二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA04 BB02 BD04  
5H014 AA06 EE05 HH01  
5H029 AJ05 AK03 AL00 AM01 AM02  
AM03 AM05 AM06 AM07 BJ03  
BJ12 DJ09 HJ01 HJ10